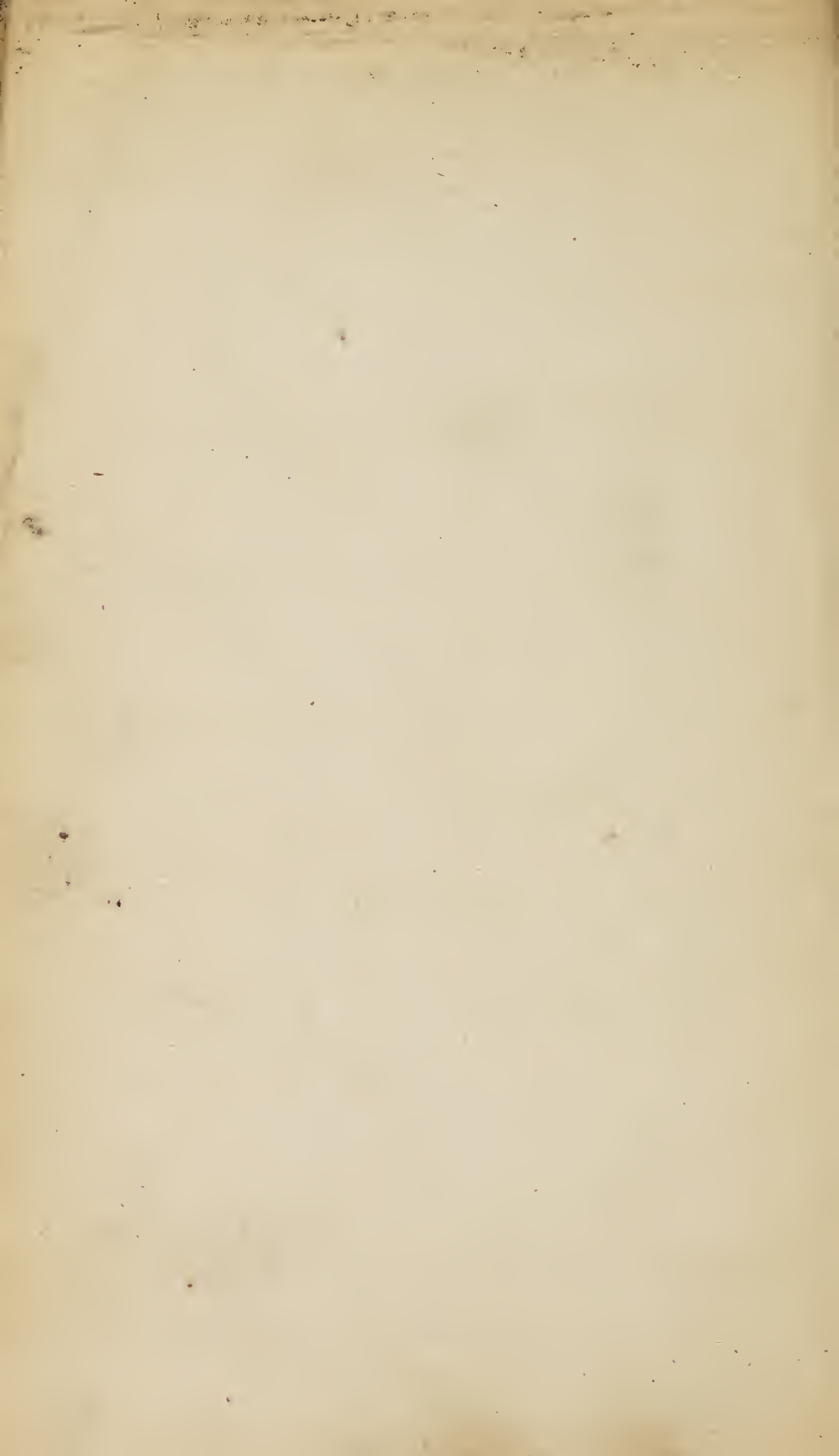
BLYTH

Liebig's Annalen

1844, 50, 29-52



Ueber

DIE ZUSAMMENSETZUNG DES NARCOTINS

und

einiger seiner Zersetzungsproducte

durch

die Einwirkung von Platinchlorid.

Von

Dr. *John Blyth*.


WELLCOME
LIBRARY
INSTITUTE

Das Narcotin ist von **Liebig**, **Pelletier** und **Regnault** analysirt worden. Die Zahlen, welche aus den Versuchen der genannten Chemiker für die procentische Zusammensetzung dieser Basis hervorgingen, stimmen sehr nahe miteinander überein; dagegen weichen die aus ihnen abgeleiteten Formeln beträchtlich von einander ab, da ihnen sämmtlich verschiedene Atomgewichte zu Grunde liegen.

Die ursprüngliche Methode, welche **Liebig** bei der Atomgewichtsbestimmung des Narcotins anwandte, bestand in der Sättigung einer bekannten Gewichtsmenge mit trockner Chlorwasserstoffsäure. Nachdem der Säureüberschufs durch einen Luftstrom aus dem Apparate vertrieben war, ergab sich aus der Gewichtszunahme der Substanz die Quantität der Säure, welche in Verbindung getreten war.

Die auf diese Weise für das Atomgewicht des Narcotins gefundene Zahl war 4799 *).

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Resultaten:

Kohle	65,00
Wassertoff	5,50
Stickstoff	2,51
Sauerstoff	26,99
	100,00.

Diesen Zahlen entspricht die Formel C_{40} H_{20} N O_{12}.

*) Ann. der Pharm. Bd. VI S. 35.

Auch Regnault untersuchte bei seinen Forschungen über die Constitution der organischen Basen mit grofser Sorgfalt Zusammensetzung und Atomgewicht des Narcotins *). Er wählte denselben Weg, welcher von Liebig eingeschlagen worden war. Durch Sättigung verschiedener Quantitäten von Narcotin mit Chlorwasserstoffsäure, gelangte er zu folgenden Atomgewichtszahlen: 5139 — 5127,6 — 5253.

Bei der Verbrennung ergab sich folgende procentische Zusammensetzung:

	I.		II.		III.
Kohle	64,91	—	65,30	—	64,98
Wasserstoff	5,96	—	5,99	—	5,73
Stickstoff	3,46	—	3,52		
Sauerstoff	25,67	—	25,19		
	100,00		100,00.		

Indem er das arithmetische Mittel der beiden ersten Atomgewichte 5139 und 5127,6 zu Grunde legte, welches auch nahe mit der von Robiquet bei der Analyse eines aus Alkohol krystallisirten, chlorwasserstoffsauren Narcotins erhaltenen Zahl 5100,3 übereinstimmt, entwickelte Regnault die Formel: $C_{44} H_{23} N O_{13}$.

			Berechnete Procente
C_{44}	3363,4	—	65,60
H_{23}	287	—	5,60
N	177	—	3,45
O_{13}	1300	—	25,35
	5127,4		100,00.

Später ist Liebig nochmals auf seine Untersuchungen über die Constitution der organischen Basen zurückgekommen und hat bei dieser Gelegenheit eine neue Methode zur Atomgewichtsbestimmung derselben vorgeschlagen **). Die meisten Basen bil-

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVIII p. 139.

**) Ann. der Pharm. Bd. XXVI S. 45.

den mit Platinchlorid unlösliche oder schwerlösliche Doppelsalze von gleicher Constitution mit dem Ammoniumplatinchlorid; ein Aeq. Platinchlorid ist in diesen Verbindungen mit einem Aequivalent der chlorwasserstoffsauren Basis vereinigt. Aus der Quantität metallischen Platins, welche nach der Verbrennung dieser Salze zurückbleibt, läfst sich das Atomgewicht mit Leichtigkeit berechnen.

Zwei Analysen von Narcotinplatinchlorid nach dieser Methode gaben 14,508 und 14,64 pC. Platin. Diesen Zahlen entsprechen die Atomgewichte 5930 und 5780, aus welchen Liebig mit Zugrundelegung seiner früheren Elementaranalyse die Formel $C_{48} H_{24} N O_{15}$ entwickelte.

Aus folgender Zusammenstellung ist ersichtlich, zu wie verschiedenen Ausdrücken Liebig, Regnault und Pelletier für die Zusammensetzung des Narcotins gekommen sind, obgleich die Resultate ihrer Elementaranalysen nahezu miteinander übereinstimmen.

Gefundene Atomgewichte des Narcotins.

Liebig I.		Liebig II.		Regnault		Robiquet
4799	—	5930	—	5139	—	5100,3
		5780	—	5127,6		
				5253.		

Procentische Zusammensetzung der Narcotins.

	Liebig		Regnault		Regnault		Pelletier
Kohle	65,00	—	64,91	—	65,30	—	65,16
Wasserstoff	5,50	—	5,96	—	5,99	—	5,45
Stickstoff	2,51	—	3,46	—	3,52	—	4,31
Sauerstoff	26,99	—	25,67	—	25,25	—	25,08
	100,00		100,00		100,00		100,00.

Formeln für das Narcotin.

Liebig I.		Liebig II.		Regnault		Pelletier
C_{40}	—	C_{48}	—	C_{44}	—	C_{34}
H_{20}	—	H_{24}	—	H_{23}	—	H_{17}
N	—	N	—	N	—	N
O_{12}	—	O_{15}	—	O_{13}	—	O_{10}.

Die grofse Verschiedenheit dieser Formeln, welche aus Elementaranalysen abgeleitet wurden, die nur wenig von einander abweichen, machte es in hohem Grade wünschenswerth, dafs neue Versuche angestellt wurden, um das Atomgewicht des Narcotins festzusetzen. Ich unternahm diese Arbeit auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig; für den gütigen Beistand, welchen er mir im Verlaufe meiner Untersuchung zu Theil werden liefs, fühle ich mich ihm in hohem Grade verpflichtet.

A. *Zusammensetzung des Narcotins.*

Die Methode, welche ich wählte, war ebenfalls die Bestimmung des Platins in dem Platindoppelsalze. Die ersten Versuche gaben in hohem Grade veränderliche Platinprocente. Aus verschiedenen Salzen wurden nach einander folgende Zahlen gefunden: 15,441 — 16,7 — 14,303 — 14,84, 16,1 — 16,6. Bei einigen Versuchen, welche mein Freund Dr. A. W. Hofmann mir gütigst mittheilte, erhielt derselbe 16,63 — 16,49 und 16,77 pC. Platin.

Die Verschiedenheit dieser Zahlen machte es beinah unwahrscheinlich, dafs das Atomgewicht des Narcotins mit Sicherheit aus dem Platindoppelsalz ermittelt werden könne. Bei einer sorgfältigen Wiederholung der Versuche gelang es mir indessen, zwei Fehlerquellen aufzufinden, denen die Verschiedenheit der erhaltenen Resultate zugeschrieben werden konnte.

Die erste dieser Fehlerquellen liegt in der Zersetzung, welche das Doppelsalz durch längeres Waschen erleidet. Eine Quantität dieses Salzes, welche von dem bei der Fällung angewendeten Ueberschufs von Platinchlorid bereits befreit war, wurde auf ein Filter geworfen und von neuem ausgewaschen. Die durchgehende Flüssigkeit besafs eine blafsgrüne Farbe und lieferte mit einer Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Narcotin versetzt von neuem einen Niederschlag des Doppelsalzes.

I. 0,571 Grm. dieses sorgfältig getrockneten Niederschlages

hinterliefsen nach der Verbrennung 0,09 Grm. oder 15,76 pC. metallischen Platins.

II. 0,996 Grm. des auf dem Filter gebliebenen Salzes hinterliefsen 0,1538 Grm. = 15,441 pC. Platin.

Die zweite Fehlerquelle besteht in dem zersetzenden Einflufs, welchen das Platinchlorid schon bei einer Temperatur, welche weit unter dem Siedpunkte des Wassers liegt, auf das Narcotin ausübt. Damit sich das Doppelsalz schneller absetze, hatte ich den Kolben, in dem ich gefällt hatte, in ein Gefäfs voll warmen Wassers gestellt. Das Doppelsalz sammelte sich sogleich in einem halbgeschmolzenen Zustande auf dem Boden der Flasche, die darüberstehende Flüssigkeit nahm eine orangegelbe Farbe an und nach dem Filtriren und Abkühlen setzten sich grofse rothe Krystalle ab, denen lange weifse Nadeln beigemischt waren. Dieselben Erscheinungen wurden beobachtet, als eine Quantität Narcotinplatinchlorid in vielem Wasser mit der Absicht zum Sieden erhitzt wurde, das Doppelsalz in mehr krystallinischer Form zu erhalten. Beim Abkühlen schlug sich die gröfsere Menge wieder nieder, die orangegelbe Mutterlauge gab beim Abdampfen dasselbe Krystallgemenge. Ich lafs eine Quantität der rothen Krystalle aus, sie hinterliefsen nach dem Verbrennen 22,45 pC. Platin. Die weifsen Krystalle waren, wie sich aus der Analyse ergab, nichts anderes als Opiansäure, welche bekanntlich von Liebig und Wöhler durch die Einwirkung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure auf Narcotin erhalten wurde.

Es ist wahrscheinlich, dafs bei den Atomgewichtsbestimmungen des Narcotins aus dem Platindoppelsalze der Fehler meisten Theils in der Anwendung eines zu grofsen Ueberschusses des Fällungsmittels, sowie in dem Einflusse einer zu hohen Temperatur zu suchen ist. Platinchlorid wirkt unter diesen Umständen gerade so wie jedes andere Oxydationsmittel, während es selbst zu Platinchlorür reducirt wird. In allen Fällen, in

welchen ein zu hoher Platingehalt gefunden wurde, war das analysirte Salz wahrscheinlich mit den rothen Krystallen verunreinigt, welche 22 pC. Platin enthalten.

Um diese Uebelstände zu vermeiden, wurde reines Narcotin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und der kalten Lösung möglichst genau diejenige Menge Platinchlorid zugesetzt, welche zur Fällung nöthig war. Nach Entfernung der Flüssigkeit unter der hydraulischen Presse, wurde die trockene Masse gepulvert, auf ein Filter geworfen und mit einer sehr kleinen Menge destillirten Wassers gewaschen. Die auf diese Weise dargestellten Präparate wurden bei einer unter 100° liegenden Temperatur getrocknet. Die zu den folgenden Analysen verwendeten Salze waren alle von verschiedenen Darstellungen.

I. 0,9905 Grm. Doppelsalz gaben 0,1585 Grm. = 16,00 pC. Platin; Atomgewicht: 5135.

II. 0,9313 Grm. Doppelsalz gaben 0,1486 Grm. = 15,95 pC. Platin; Atomgewicht: 5159.

III. 0,907 Grm. Doppelsalz gaben 0,142 Grm. = 15,65 pC. Platin; Atomgewicht: 5304,67.

IV. 0,947 Grm. Doppelsalz gaben 0,149 Grm. = 15,73 pC. Platin; Atomgewicht: 5265,83.

Dr. A. W. Hofmann erhielt bei der Analyse eines von ihm mit grofser Sorgfalt dargestellten Salzes folgende Resultate:

V. 0,7617 Grm. Doppelsalz gaben 0,1208 Grm. = 15,85 pC. Platin; Atomgewicht: 5208.

VI. 0,6272 Grm. Doppelsalz gaben 0,0991 Grm. = 15,8 pC. Platin; Atomgewicht: 5232.

Das aus dem arithmetischen Mittel der letzten Analysen, welche mit besonderer Sorgfalt angestellt wurden, abgeleitete Atomgewicht ist 5235. Mittelst dieser Zahl suchte ich nun aus den Analysen des Narcotins von Liebig, Pelletier, Regnault und Hofmann sowie aus meiner Verbrennung des Platindoppelsalzes, eine Formel für die Basis zu entwickeln.

I. 0,6535 Grm. Narcotinplatinchlorid gaben bei der Verbrennung mit chromsauren Bleioxyd 1,0477 Grm. Kohlensäure und 0,2455 Grm. Wasser.

II. 0,4025 Grm. Narcotinplatinchlorid gaben: 0,643 Grm. Kohlensäure und 0,156 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.		II.
Kohle	43,72	—	43,56
Wasserstoff	4,17	—	4,30

aus denen sich die nachstehende Formel ableiten läfst:

				Theorie.		Mittel der Versuche.
C_{46}	=	3450	—	43,70	—	43,64
H_{26}	=	325	—	4,10	—	4,23
N	=	177				
O_{14}	=	1400				
Pt	=	1233,5	—	15,81	—	15,80
Cl_3	=	1327,9				
		7913,4.				

Atomgewicht des Platindoppelsalzes	=	7913,4
— (HCl + $PtCl_2$)	=	2573,9
Berechnetes Atomgewicht des Narcotins		5339,5.

Formel des Narcotins: $C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14}$.

Dieselbe Formel läfst sich aus den Analysen von Liebig, Regnault und Hofmann*) ableiten. Legt man bei der Berechnung die Zahl 75 für das Kohlenstoffatom zu Grunde, so führen diese Analysen zu folgenden Procenten:

	Liebig.		Regnault.				A. W. Hofmann.
Kohle	64,09	—	64,01	—	64,50	—	64,53
Wasserstoff	5,50	—	5,96	—	5,97	—	6,21
Stickstoff	2,51	—	3,46	—	3,52	—	3,30
Sauerstoff	27,90	—	26,57	—	26,01	—	25,96
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

*) Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:
0,4649 Grm. Narcotin gaben 1,100 Grm. Kohlensäure und 0,26 Grm. Wasser.
0,548 Grm. — — 0,289 Grm. Ammoniumplatinchlorid.
0,4697 Grm. — — 0,219 Grm. — — —

Theoretische Zusammensetzung des Narcotins.

			berechnete Procente.
C_{46}	3450	—	64,61
H_{25}	312,5	—	5,85
N	177	—	3,31
O_{14}	1400	—	26,23
	5339,5	—	100,00.

B. *Zersetzungsproducte des Narcotins.*

Ich bemühte mich nun die Zersetzung zu verfolgen, welche das Narcotin durch die Einwirkung des Platinchlorids erfährt, in der Hoffnung, durch die Analyse der gebildeten Producte neue Controlen für die aufgestellte Formel zu erhalten.

Anderthalb Unzen Narcotin wurden zu diesem Ende in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Platinchlorid gefällt, der erhaltene Krystallbrei mit etwas destillirtem Wasser verdünnt und mit einer neuen Quantität Platinchlorid versetzt, die der zur Fällung verwendeten zum wenigsten gleich kam. Diese Mischung brachte ich alsdann einige Zeit in einer grofsen Porcellanschale über freiem Feuer zum Sieden. Sobald die Flüssigkeit die Wärme des Blutes angenommen hat, geht die gelbe Farbe in Orange über, und es bilden sich Spuren von Opiansäure. Bei steigender Temperaturerhöhung, aber noch lange ehe sie ins Sieden geräth, wird die Flüssigkeit dunkelroth, das Platindoppelsalz färbt sich ebenfalls dunkler und schmilzt, gleichzeitig erscheint eine grofse Menge von Opiansäure. Um ein gleichförmiges Product zu erzielen, erhielt ich die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde im Sieden, wodurch sich die Opiansäure wieder auflöste, während sich auf ihrer Oberfläche dunkelrothe Krystalle sammelten. Diese wurden rasch abfiltrit und mit destillirtem Wasser gewaschen, um alle anhängende Säure zu entfernen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallirte beim Erkalten eine reichliche Menge feiner Nadeln von Opiansäure; die abgegossene

Mutterlauge lieferte beim Abdampfen eine weitere Menge dieser Säure, gemischt mit einem andern Körper, welcher in rhombischen Prismen krystallirte. Diese Prismen, welche leichter löslich sind als Opiansäure, wurden wieder aufgelöst und durch's Filter von derselben geschieden.

Die Mutterlauge, aus welcher die Opiansäure und die rhombischen Prismen sich abgesetzt haben, nimmt beim Abdampfen eine dunkelbraune Farbe an, eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure entweicht, und aus dem langsam bis etwa auf ein Zehntheil des ursprünglichen Volumens abgedunsteten Rückstand schiefsen grofse farblose Rhomboeder an, welche sich beim Wiederauflösen und schnellen Umkrystallisiren in rhombische Prismen verwandeln. —

Im Verlaufe meiner Untersuchnng unterrichtete mich Herr Professor Liebig von einer Mittheilung des Herrn Professor Wöhler in Göttingen, nach welcher derselbe bei dem weiteren Studium der Zersetzungsproducte des Narcotins durch Manganhyperoxyd nnd Schwefelsäure unter andern Resultaten auch bereits einige der Körper erhalten hatte, welche ich bei der Einwirkung des Platinchlorids beobachtete. Ich habe mich daher auf das Studium der bereits erhaltenen Producte beschränkt und die von Herrn Professor Wöhler vorgeschlagenen Namen beibehalten.

Rothes Platindoppelsalz.
Cotarninplatinchlorid.

Diese Verbindung krystallisirt in langen rothen Prismen, welche in Wasser nur wenig löslich sind; sie lassen sich mit Ammoniak zum Sieden erhitzen, ohne zersetzt zu werden.

Bei der Analyse dieses Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

I. 2,679 Grm. Cotarninplatinchlorid bei 100° getrocknet, hinterliefsen nach der Verbrennung 0,614 Grm. = 22,91 pC. Platin; Atomgewicht: 2808,04.

II. 0,743 Grm. Cotarninplatinchlorid von derselben Bereitung gaben 0,17 Grm. = 22,88 pC. Platin; Atomgewicht 2817,17.

III. 0,997 Grm. Cotarninplatinchlorid von einer anderen Bereitung gaben 0,23 Grm. = 23,06 pC. Platin; Atomgewicht: 2773.

Die Verbrennung mit Chromsaurem Bleioxyd lieferte folgende Resultate: 1,1142 Grm. Cotarninplatinchlorid bei 100° getrocknet, gaben 1,4055 Grm. Kohlensäure = 34,4 pC. Kohlenstoff und 0,334 Wasser = 3,34 Wasserstoff.

Aus diesen Analysen läfst sich, unter Voraussetzung, dafs die neue Basis nur ein Aequivalent Stickstoff enthält, für das Platinsalz die Formel:

$$C_{25}\ H_{13}\ N\ O_6,\ H\ Cl + Pt\ Cl_2$$

entwickeln, wie sich aus folgender Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werthe ergiebt.

		Zusammensetzung in Procenten:			
			Theorie.		Versuch.
C_{25}	1875	—	34,7	—	34,4
H_{14}	175	—	3,25	—	3,33
N	177				
O_6	600				
Pt	1233,5	—	22,89	—	22,91 22,88
Cl_3	1328				
	5388,5				

Eine andere Analyse dieses Salzes werde ich weiter unten anführen.

Aus dem beschriebenen Platinsalze kann die Basis mit Leichtigkeit durch siedendes Schwefelammonium abgeschieden werden. Ich verfuhr auf folgende Weise. Das Doppelsalz wurde zuerst mit Ammoniak zum Sieden erhitzt, wodurch es keine Veränderung erlitt, und durch die siedende Flüssigkeit alsdann Schwe-

felwasserstoffgas geleitet. Augenblicklich erfolgt Zersetzung. Das auf diese Weise erhaltene Gemenge wurde im Wasserbade sorgfältig zur Trockene abgedampft und mit destillirtem Wasser, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden war, behandelt, um das bei der Reduction des Cotarninplatinchlorids gebildete Doppelsalz von Schwefelplatin und Schwefelammonium zu zersetzen. Beim Filtriren wurde eine dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, aus welcher durch Zusatz von Kali die Basis gefällt wurde. Als ich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit decantirte und bis zur Entfernung der letzten Spuren von Ammoniak verdampfte, schlug sich eine neue Quantität der Basis nieder, welche in dem flüchtigen Alkali gelöst gewesen war. Der ganze Niederschlag wurde alsdann nochmals in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Thierkohle behandelt und von Neuem mit Kali gefällt.

Cotarnin stellt im reinen Zustande farblose, sternförmig vereinigte Nadeln dar, welche bei 100° zu einer braunen Masse schmelzen. Sie werden hierbei nicht zersetzt, verlieren aber etwa 7 pC. ihres Gewichtes. Cotarnin ist nur wenig in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser löslich. In Alkohol löst es sich zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher es nicht wieder in krystallinischer Gestalt erhalten werden kann. Vom Aether und Ammoniak wird es leicht gelöst, in Kali dagegen ist es unlöslich. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelrother Farbe auf; Eisenoxydsalze verändern seine Farbe nicht. Die wässerige Lösung fällt Kupferoxyd und Eisenoxydulsalze. Die Cotarninsalze werden durch Auflösung der Basis in verdünnten Sauren erhalten. Sie sind ausserordentlich löslich.

0,1807 Grm. Cotarnin gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,437 Grm. Kohlensäure und 0,104 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

Kohle	65,95
Wasserstoff	6,39

übereinstimmend mit der aus dem Platinsalz berechneten Formel, welche folgende Werthe verlangt:

			Theoretische Procente
C_{25}	1875	—	66,61
H_{13}	162,5	—	5,77
N	177		
O_6	600		
	2814,5.		

Der Unterschied zwischen der gefundenen und berechneten Kohle mochte theilweise von der geringen Menge der zur Analyse verwendeten Substanz herrühren; ich machte daher eine zweite Verbrennung mit einer gröfseren Menge krystallisirten Cotarnins, welches über Schwefelsäure getrocknet worden war.

0,3357 Grm. krystallirten Cotarnins gaben 0,756 Grm. Kohlensäure und 0,193 Grm. Wasser.

0,5852 Grm. krystallisirten Cotarnins, über Schwefelsäure getrocknet, gaben nach der Methode von Varrentrapp und Will 0,224 Grm. metallischen Platins.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{25}\ H_{15}\ N\ O_8$.

				Theorie		Versuch
C_{25}	=	1875	—	61,68	—	61,41
H_{15}	=	187,5	—	6,16	—	6,38
N	=	177	—	5,82	—	5,52
O_8	=	800	—	26,34	—	26,69
		3039,5		100,00		100,00.

Das krystallisirte Cotarnin ist mithin zusammengesetzt nach der Formel:

$$C_{25}\ H_{13}\ N\ O_6 + 2\ aq.$$

welche durch die directe Bestimmung des Krystallwassers auf eine befriedigende Weise bestätigt wurde.

0,2463 Grm. krystallisirten Cotarnins bei 100° getrocknet und vollständig geschmolzen verloren 0,0185 Grm. = 7,51 pC. Wasser.

0,2522 Grm. verloren 0,0182 Grm. = 7,216 pC. Wasser.

		Theorie	Versuch	
1 Aeq. wasserfreies Cotarnin	2814,5			
2 Aeq. Wasser	225	7,44 —	7,51 —	7,216
1 Aeq. krystallisirtes Cotarnin	3039,5.			

Chlorwasserstoffsaures Cotarnin.

Man erhält es durch Auflösung des Cotarnins in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit, schiefst das Salz in langen, seidenartigen Krystallen an, welche in Wasser ausserordentlich löslich sind. Mit Quecksilberchlorid und Goldchlorid bildet es Doppelsalze. Die Farbe des letzteren ist prachtvoll dunkelroth.

I. 0,3215 Grm. chlorwasserstoffsauren Cotarnins bei 100° getrocknet, verloren 0,049 Grm. = 15,24 pC. Wasser.

II. 0,4577 Grm. Substanz verloren 0,0664 = 14,51 pC. Wasser.

III. 0,3907 Grm. besonders schön krystallisirten Salzes, bei 100° getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,8222 Grm. Kohlensäure und 0,203 Grm. Wasser.

IV. 0,271 Grm. Substanz gaben 0,139 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

$$C_{25}\ H_{13}\ N\,O_6 + H\,Cl + 5\ aq.$$

		Theorie	Versuch	
C_{25} =	1875 —	57,36 —	57,39	
H_{14} =	175 —	5,35 —	5,69	5,77
N =	177,04			
O_6 =	600			
Cl =	442,65			
	3269,69.			

		Theorie	Versuch	
1 Aeq. Wasserfreies Salz	3269,69 —	14,67 —	14,51	15,24
5 Aeq. Krystallwasser	562,5			
1 Aeq. krystall. Salz	3832,18.			

Ich habe aus der Basis selbst nochmals das Platindoppelsalz dargestellt und analysirt. Es schlägt sich mit blafsgelber Farbe nieder, aber beim Trocknen nimmt es die charakteristische rothe Farbe an.

0,9418 Grm. Cotarninplatinchlorid gaben 0,2165 Grm. Platin.

0,3873 Grm. Cotarninplatinchlorid mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4968 Grm. Kohlensäure und 0,1273 Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	Theorie		Versuch
Kohle	34,79	—	34,98
Wasserstoff	3,25	—	3,65
Platin	22,89	—	22,98.

Opiansäure.

Da diese Säure schon von Professor Liebig und Professor Wöhler untersucht worden ist, so habe ich mich auf die Analyse beschränkt, um die Identität meines Productes festzustellen.

I. 0,5755 Grm. der krystallisirten Säure gaben 1,208 Grm. Kohlensäure und 0,250 Grm. Wasser.

II. 0,504 Grm. Säure gaben 1,0495 Grm. Kohlensäure und 0,223 Grm. Wasser.

In Procenten ausgedrückt:

	I.		II.
Kohle	57,24	—	56,79
Wasserstoff	4,82	—	4,91
Sauerstoff	37,94	—	38,30
	100,00		100,00

Legt man diesen Zahlen das von Liebig und Wöhler*) gegebene approximative Atomgewicht zu Grunde, so erhält man für die krystallisirte Säure die Formel:

$$C_{20}\ H_9\ O_{10}$$

*) Traité de chim. org. p. M. Liebig T. II. p. 656.

			Berechnete Procente
C_{20}	1500	—	57,41
H_9	112,5	—	4,36
O_{10}	1000	—	38,23
	2612,5	—	100,00.

Herr Prof. Liebig theilte mir gütigst mit, dafs diese Formel mit derjenigen übereinstimmt, zu welcher Herr Prof. Wöhler, der diese Säure sehr ausführlich studirt hat, durch seine Versuche geführt worden ist.

Hemipinsäure.

Dieser Körper tritt als steter Begleiter der Opiansäure unter den Oxydationsproducten des Narcotins auf. Nach Entfernung der letzteren erhält man die Hemipinsäure durch langsames Abdampfen der Mutterlauge. Die Flüssigkeit wird hierbei tief dunkelgelb, beinahe schwarz, und stöfst eine Masse von Chlorwasserstoffsäure aus. Ueberläfst man die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung, so schiefst die Hemipinsäure in grofsen, flachen Rhomboedern an, welche durch Wiederauflösen und schnelles Umkrystallisiren die Form rhombischer Prismen annehmen. Die Krystalle dieser Säure effloresciren an der Luft, sie lösen sich leichter in Wasser als Opiansäure, die Lösung reagirt sauer. Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit.

Von der Opiansäure unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie mit Blei-, Silber- und Eisenoxyd unlösliche Salze bildet, während die opiansauren Salze alle in Wasser löslich sind. Das hemipinsaure Eisenoxyd besitzt eine schöne orangegelbe Farbe.

0,2505 Grm. hemipinsaures Silberoxyd hinterliefsen nach der Verbrennung 0,1237 Grm. = 49,38 pC. Silber; Atomgewicht: 1285,4.

0,402 Grm. hemipinsaures Silberoxyd gaben 0,1975 Grm. = 49,12 pC. Silber; Atomgewicht: 1299,5.

0,338 Grm. kryst. Hemipinsäure bei 100° getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,656 Grm. Kohlensäure und 0,1395 Grm. Wasser.

Diese Zahlen lassen sich in folgende Formel übersetzen:

			Theorie		Versuch
C_{10}	750	—	53,09	—	52,93
H_5	62,5	—	4,42	—	4,58
O_6	600	—	42,49	—	42,49
	1412,5	—	100,00	—	100,00.

Ein unglücklicher Zufall beraubte mich des zur Analyse bestimmten reinen Silbersalzes. Die Verbrennung eines unreinen Salzes gab folgende annähernde Zahlenwerthe:

0,4985 Grm. hemipinsaures Silberoxyd gaben 0,5115 Grm. Kohlensäure und 0,90 Grm. Wasser.

In Procenten ausgedrückt:

			Theorie.		Versuch.
C_{10}	750	—	27,30	—	27,98
H_4	50	—	1,81	—	2,00
O_6	600				
Ag	1351,6	—	49,12	—	49,12
	2751,6.				

Die Formel der krystallisirten Hemipinsäure ist demnach $C_{10}\ H_4\ O_5 + HO$. Atomgewicht der Hemipinsäure 1300.

Die Formel dieser Säure deutet darauf hin, dafs sie ein Oxydationsproduct der Opiansäure ist. Um diesen Punkt festzustellen, erhitzte ich eine Quantität der letzteren mit einem Ueberschufse von Platinchlorid zum Sieden. Aus der Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten Krystalle von unzersetzter Opiansäure aus, welche abfiltrirt wurden. Die Mutterlauge gab beim Verdampfen Krystalle von Hemipinsäure.

Narcogenin.

Neben den genannten Körpern tritt unter den Oxydationsproducten des Narcotins noch eine zweite Basis auf, welche

zwischen dem Narcotin und Cotarnin in der Mitte steht. Das Doppelsalz dieser Basis erhielt ich zufällig, bei einem Versuche Cotarninplatinchlorid darzustellen. Es gelang mir nicht, genau die Umstände zu ermitteln, unter welchen sich diese Substanz allein bildet; bei meinen Versuchen war sie in der Regel von kleinen Mengen Cotarninplatinchlorid begleitet. Ihre Erzeugung scheint jedoch mit der Masse des bei der Zersetzung des Narcotins angewendeten Ueberschusses von Platinchlorid im Zusammenhange zustehen. Wird das Narcotin mit einem grofsen Ueberschusse von Platinchlorid behandelt, so erzeugt sich keine Spur dieser zweiten Basis; die einzigen Producte sind Cotarninplatinchlorid, Opiansäure und ferner, als weiteres Oxydationsproduct dieser letzteren, Hemipinsäure. Wendet man dagegen einen möglichst kleinen Ueberschufs von Platinchlorid an, so bildet sich fast kein Cotarnin, sondern es erscheint nunmehr die neue Platinverbindung neben Opiansäure und Hemipinsäure.

Für den basischen Körper, welcher in der neuen Platinverbindung enthalten ist, schlage ich aus Gründen, die weiter unten verständlich werden, den Namen Narcogenin vor.

Das Narcogeninplatinchlorid krystallisirt in langen Nadeln von hellorangegelber Farbe, welche durch Farbe sowohl als Krystallform, besonders aber durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, sich von den correspondirenden Verbindungen des Narcotins und Cotarnins unterscheiden. Die beiden letzteren erfahren keine Veränderung durch Behandlung mit Ammoniak, aufser dafs sie eine etwas dunklere Farbe annehmen; Narcogeninplatinchlorid dagegen wird durch die Einwirkung des Ammoniaks blasser und erleidet unter Mitwirkung der Wärme eine vollständige Zersetzung.

Die zu den folgenden Bestimmungen verwendeten Salze waren sämmtlich von verschiedenen Darstellungen.

I. 0,6455 Grm. Narcogeninplatinchlorid hinterliefsen nach

der Verbrennung 0,118 Grm. = 18,03 pC. Platin; Atomgewicht: 6841.

II. 0,6008 Grm. gaben 0,1088 Grm. = 18,10 pC. Platin; Atomgewicht: 6814.

III. 1,1735 Grm. gaben 0,2105 Grm. = 17,93 pC. Platin; Atomgewicht: 6879.

IV. 0,5803 Grm. eines anderen Salzes, welches aus siedendem Wasser umkrystallisirt worden war, gaben 0,1076 Grm. = 18,54 pC. Platin; Atomgewicht: 6653.

Die folgenden analytischen Resultate betrachte ich mehr als Annäherungswerthe, da es aufserordentlich schwierig ist, das Narcogeninplatinchlorid ganz frei von fremden Einmengungen zu erhalten.

I. 0,390 Grm. Narcogeninplatinchlorid gaben 0,584 Grm. Kohlensäure und 0,140 Grm. Wasser.

II. 0,2665 Grm. Salz gaben 0,3955 Grm. Kohlensäure und 0,1002 Grm. Wasser.

III. 0,286 Grm. Salz gaben 0,4255 Grm. Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser.

In Procenten:

	I.		II.		III.
Kohle	40,83	—	40,47	—	40,57
Wasserstoff	3,98	—	4,12	—	4,23.

Aus diesen Zahlen läfst sich für das Narcogeninplatinchlorid folgende Formel ableiten:

$C_{36}\ H_{19}\ N\ O_{10},\ HCl + Pt\ Cl_2$

			Theorie.		Mittel der Versuche.
C_{36}	2700	—	40,38	—	40,62
H_{20}	250	—	3,73	—	4,11
N	177				
O_{10}	1000				
Pt	1233	—	18,44	—	18,15
Cl_3	1328				
	6688.				

Zur Abscheidung des Narcogenins aus seiner Platinverbindung gedachte ich denselben Weg einzuschlagen, der mich bei

der Zerlegung des correspondirenden Cotarninsalzes zum Ziele geführt hatte. Allein schon durch Aufsieden mit Ammoniak erfolgte vollständige Zersetzung. Der von der dunkeln Mutterlauge abfiltrirte Niederschlag wurde mit destillirtem Wasser gewaschen, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, von neuem filtrit und mit Kali niedergeschlagen. Die auf diese Weise erhaltene Basis stellt ein weifses, aufserordentlich hygroskopisches Pulver dar.

0,2145 Grm. dieses bei 100° getrockneten Niederschlages gaben 0,506 Grm. Kohlensäure und 0,136 Grm. Wasser.

In Procenten:

	Versuch		Theorie
Kohle	64,33	—	65,62
Wasserstoff	7,00	—	5,77

Da der gefundene Kohlenstoffgehalt sowohl als Wasserstoffgehalt sich mehr als um ein Procent von dem berechneten entfernt, so stellte ich das Platindoppelsalz direct aus der abgeschiedenen Basis dar, um seine Zusammensetzung mit der ursprünglichen zu vergleichen.

0,9255 Grm. des erhaltenen Salzes gaben 0,1455 Grm. = 15,72 pC. Platin.

Das ursprüngliche Platindoppelsalz enthielt 18,10 pC.

0,3213 Grm. des neuen Platinsalzes mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5195 Grm. Kohlensäure und 0,12 Grm. Wasser.

In Procenten:

	Versuch		Theorie
Kohle	44,09	—	40,38
Wasserstoff	4,15	—	3,73.

Die beiden Platinsalze haben demnach eine durchaus verschiedene Constitution.

Berechnet man das Atomgewicht der Basis aus dem Platingehalt des zweiten Platinsalzes (15,73), so erhält man die Zahl 7846, aus welcher sich mit Zugrundelegung des in demselben

Platinsalze gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes die Formel:

$$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14},\ H\ Cl + Pt\ Cl_2$$

entwickeln läfst.

	Theorie		Versuch
C_{46}	43,70	—	44,09
H_{26}	4,10	—	4,15
N	—	—	—
O_{14}	—	—	—
Pt	15,81	—	15,73
Cl_3	—	—	—

Diese Formel drückt aber die Zusammensetzung des Narcotinplatinchlorids aus.

Dieselbe Gleichheit der Zusammensetzung ergiebt sich bei einer Vergleichung des Kohlenstoffgehaltes in der aus dem Platinsalze abgeschiedenen Basis und der Kohlenstoffprocente des Narcotins. Der in ersterer gefundene Wasserstoffgehalt ist etwas zu hoch, was daher rühren mag, dafs eine sehr geringe Menge Substanz zu der Analyse verwendet wurde. Bei einer Wiederholung des Versuches mit einer Substanz, welche aus Alkohol umkrystallisirt worden war, fand ich 5,62 pC. Wasserstoff.

	Aus dem Narcogeninplatinchlorid abgeschiedene Basis		Narcotin
Kohle	64,33	—	64,61
Wasserstoff	7,00 ; 5,62	—	5,85

Aus Alkohol krystallisirt, besitzt die aus dem Platinsalz abgeschiedene Basis dieselbe Form wie Narcotin, mit welchem sie auch in allen übrigen physikalischen Eigenschaften vollkommen übereinstimmt.

Die eigenthümliche Umsetzung, welche das Narcogenin bei seiner Abscheidung aus dem Platindoppelsalze erlitten hatte, machte eine Untersuchung der Flüssigkeit nothwendig, aus welcher die veränderte Basis ausgeschieden worden war. Die heifse ammoniakalische Flüssigkeit, welche von der abgeschiedenen Basis abfiltrirt worden war, besafs eine dunkelrothe Farbe und setzte beim Abkühlen einen schmutzig weifsen Niederschlag

ab. Ich gofs die Flüssigkeit von diesem Niederschlage ab und behandelte sie mit einem Strome Schwefelwasserstoffgas. Indem ich auch ferner dasselbe Verfahren einhielt, dessen ich mich bei der Abscheidung des Cotarnins aus seinem Platinsalze bedient hatte, erhielt ich eine hellgrün gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Kali Krystalle von der Form des Cotarnins niedergeschlagen wurden.

Diese Krystalle löste ich, nachdem sie mit destillirtem Wasser gewaschen worden waren, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und schlug die Lösung mit Platinchlorid nieder. Das erhaltene Platinsalz hinterliefs nach der Verbrennung 22,42 pC. Platin. Cotarninplatinchlorid enthält 22,88. Die Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften sowohl, als auch der Platinprocente in den Platinverbindungen, beweist die Identität beider Körper.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dafs die Basis, welche in dem Narcogeninplatinchlorid enthalten ist, nicht in isolirtem Zustande bestehen kann; bei ihrer Abscheidung aus demselben zerfällt sie in Narcotin und Cotarnin. Ersteres bleibt auf dem Filter zurück, letzteres ist in dem ammoniakalischen Filtrat aufgelöst, das gleichzeitig Ammoniumplatinchlorür enthält, welches durch Wasserzersetzung aus dem Platinchlorid entstanden ist. Der schmutzige Niederschlag, welcher sich beim Abkühlen aus dieser Flüssigkeit absetzt, ist vielleicht eine kleine Menge des Magnus'schen Salzes, mit fremden Beimischungen verunreinigt.

Aus folgender Zusammenstellung läfst sich die Zersetzung ersehen, welche das Narcogenin bei seiner Abscheidung erleidet:

2 Aeq. Narcogenin	$C_{72}\ H_{38}\ N_2\ O_{20}$
+ 2 Aeq. Sauerst. aus d. Wasser, welches bei der Reduction von 2 Aeq Platinchlorid z. Platinchlorür zersetzt wird	O_2
	$= C_{72}\ H_{38}\ N_2\ O_{22}$

geben:

	1 Aeq.	Narcotin	$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14}$
+	1 „	Cotarnin	$C_{25}\ H_{13}\ N\ O_{6}$
+	1 „	Kohlensäure	$C\ O_{2}$
		=	$C_{72}\ H_{38}\ N\ O_{22}$.

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Narcotins mit der seiner Zersetzungsproducte, so erklärt sich die Bildung der letzteren auf eine sehr einfache Weise.

Bei der Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Platinchlorid treten als Zersetzungsproducte des Narcotins, Cotarnin, Opiansäure und Kohlensäure auf. Die ebenfalls fast nie fehlende Hemipinsäure ist ein weiteres Zersetzungsproduct der Opiansäure.

	1 Aeq.	Narcotin	$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14}$
+	7 „	Sauerstoff	O_{7}
		=	$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{21}$.

geben:

	1 Aeq.	Cotarnin	$C_{25}\ H_{13}\ N\ O_{6}$
+	1 „	Opiansäure	$C_{20}\ H_{9}\ O_{10}$
+	1 „	Kohlensäure	$C\ O_{2}$
+	3 „	Wasser	$H_{3}\ O_{3}$
		=	$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{21}$.

	1 Aeq.	wasserfreie Opiansäure	$C_{20}\ H_{8}\ O_{9}$
+	1 „	Sauerstoff	O
=	2 „	wasserfreier Hemipinsäure	$C_{20}\ H_{8}\ O_{10}$.

Um die Kohlensäureentwickelung zu constatiren, nahm ich die Oxydation mit Platinchlorid in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vor. Die Entbindung von Kohlensäure liefs sich auf diese Art in unzweifelhafter Weise darthun; ihre Menge war sehr gering, was indessen nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dafs auf je 46 Aeq. Kohle nur 1 Aeq. in Kohlensäure verwandelt wird.

Wendet man nur einen sehr kleinen Ueberschufs von Platinchlorid an, so geht die Zersetzung nicht so weit, als in dem vorhergehenden Fall. Es bildet sich jetzt vorzugsweise Narcogeninplatinchlorid, gleichzeitig treten jedoch auch kleine Mengen von Opiansäure und Hemipinsäure aus. Auch Spuren von Cotarnin wurden beobachtet.

	2 Aeq.	Narcotin	$C_{92} H_{50} N_2 O_{28}$
+	5 „	Sauerstoff	O_5
			$= C_{92} H_{50} N_2 O_{33}$.

geben:

	2 Aeq.	Narcogenin	$C_{72} H_{38} N_2 O_{20}$
+	1 „	Opiansäure	$C_{20} H_9 O_{10}$
+	3 „	Wasser	$H_3 O_3$
			$= C_{92} H_{50} N_2 O_{33}$.

Die Hemipinsäure ist wie oben ein weiteres Zersetzungsproduct der Opiansäure.

Auch in diesem Falle nahm ich die Oxydation in einer Wasserstoffatmosphäre vor, um mich über die Abwesenheit der Kohlensäure unter den Oxydationsproducten zu vergewissern. Erst nach längerem Sieden fing das Kalkwasser an, sich schwach zu trüben. Die Kohlensäureentwickelung in dieser Periode mochte von der Erzeugung einer kleinen Menge Cotarnin aus Narcotin herrühren, welches, wie bereits bemerkt, die Bildung des Narcogenin fafst immer begleitet, oder wahrscheinlicher noch von einer weiteren Oxydation des Narcogenins, wobei er es unter Kohlensäureentbindung in Cotarnin und Opiansäure oder Hemipinsäure zerfällt. Von dieser Zersetzungsweise des Narcogeninplatinchlorids habe ich mich durch einen directen Versuch überzeugt. Beim Kochen dieses Doppelsalzes mit einem grofsen Ueberschusse von Platinchlorid, verwandelt es sich unter Freiwerden von Kohlensäure in Cotarninplatinchlorid und aus der ab-

gedampften Mutterlauge schiefsen, je nach der Dauer der Einwirkung, Krystalle von Opiansäure oder Hemipinsäure an.

Die Umsetzung läfst sich aus folgendem Schema ersehen.

2 Aeq. Narcogenin	C_{72}	H_{38}	N_2	O_{20}
9 „ Sauerstoff				O_9
=	C_{72}	H_{38}	N_2	O_{29}

geben:

	2 Aeq. Cotarnin	C_{50}	H_{26}	N_2	O_{12}
+	1 „ Opiansäure	C_{20}	H_9		O_{10}
+	2 „ Kohlensäure	C_2			O_4
+	3 „ Wasser		H_3		O_3
	=	C_{72}	H_{38}	N_2	O_{29}.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs Platinchlorid in ähnlicher Weise auch auf andere organische Basen einen zersetzenden Einflufs ausübt und diesem Umstande mögen vielleicht die Abweichungen zuzuschreiben seyn, welche nicht selten bei der Atomgewichtsbestimmung aus dem Platindoppelsalze erhalten werden. — Die Einwirkung des Platinchlorids auf Morphin unter anderen, ist in hohem Grade charakteristisch. Die Mischung nimmt beim Erhitzen eine sehr dunkle Farbe an, welche im reflectirten Lichte schwarz erscheint, es bildet sich das Platinsalz einer neuen Basis, und eine dunkelbraune, körnige, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Säure, welche mit Kali und Ammoniak lösliche, mit Silberoxyd ein unlösliches Salz bildet.

Ich habe die erwähnte Zersetzung noch nicht genauer studirt, gedenke aber diese Untersuchung wieder aufzunehmen und hoffe in Kurzem die Ergebnisse derselben mitzutheilen.

